

EP13283 (4)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

AH

Docket # 3442

Inr. T. Kawase et al.

SN: 081843, 124

PUBLICATION NUMBER : 01037833
PUBLICATION DATE : 08-02-89

APPLICATION DATE : 03-08-87
APPLICATION NUMBER : 62194128

APPLICANT : NIPPON MINING CO LTD;

INVENTOR : YAMAMOTO HIROMASA; KANO MANABU; ODA OSAMU;

INT.CL. : H01L 21/208 C30B 29/42 // C30B 27/02

TITLE : SEMI-INSULATING GAAS SINGLE CRYSTAL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a GaAs high resistance crystal, which is hardly dispersed, with excellent reproducibility by intentionally adding a fixed quantity or more of carbon to a GaAs crystal.
CONSTITUTION: A middle donor probably having an approximately intermediate energy level is related to the increase of the resistance of GaAs besides three level of the natural defect EL2 of GaAs, Si as a shallow donor and C as a shallow acceptor. The fines of C having high purity are weighed, a fixed quantity of fines are introduced into a pBN crucible, and Ga, As and B₂O₃ are admitted and these substances are melted. A fixed quantity of C is method into a GaAs melt. C is doped so that the concentration of C is made lower than that of a crystal natural defect EL2 forming a donor level higher and deeper than middle donor concentration at that time, and the concentration of Si is made lower than that of C. When a single crystal is pulled up from the melt, a fixed quantity of C corresponding to a segregation coefficient can be doped into a GaAs crystal in desired concentration with excellent reproducibility, thus acquiring a semi-insulating GaAs crystal with superior reproducibility.

COPYRIGHT: (C) JPO

②公開特許公報 (A) 昭64-37833

③Int.Cl.

H 01 L 21/202
C 30 B 29/42
C 30 B 27/02

識別記号

府内整理番号

7630-5F
8518-4G
8518-4G

④公開 昭和64年(1989)2月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称 半絶縁性GaAs単結晶

⑥特願 昭62-194128

⑦出願 昭62(1987)8月3日

⑧発明者 山本 裕正 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉛業株式会社電子材料・部品研究所内

⑨発明者 加納 学 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉛業株式会社電子材料・部品研究所内

⑩発明者 小田 修 埼玉県戸田市新曾南3丁目17番35号 日本鉛業株式会社電子材料・部品研究所内

⑪出願人 日本鉛業株式会社 東京都港区赤坂1丁目12番32号

⑫代理人 弁理士 大日方 富雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

半絶縁性GaAs単結晶

2. 特許請求の範囲

カーボン濃度がミドルドナー濃度よりも高くかつ深いドナーレベルを形成するEL2の濃度よりも低くなるようにカーボンをドープし、かつシリコン濃度をカーボン濃度より低くしたことを特徴とする半絶縁性GaAs単結晶。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、化合物半導体単結晶の製造技術に關じて、例えば半絶縁性GaAs単結晶を製造する場合に利用して効果的な技術に関するものである。

【従来技術】

化合物半導体単結晶を製造する方法は、当該結晶の原料融液に種結晶を浸没してこれを引上げて行く方法や、結晶の原料融液を徐々に固化させて行く方法が用いられる。特にGaAs単結晶は前者に属するLEC法(液体封止チョクラルスキーフ

法)や、後者に属するGF法(グラディエンド・フリージング法)やH.B法(水平ブリッジマン法)により実用的な単結晶育成が行われる。GaAs単結晶は、電子移動度が大きく、高速ICや、高周波用のFET用の基板として用いられているが、このための結晶としては、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗であることが必要とされる。このような高抵抗のGaAs単結晶は、LEC法ではGaAsとAsの直接合成法を用いて、またH.B法ではICPをドーピングするかまたはp-N型ポートを用いて育成することができる。

【発明が解決しようとする問題】この発明は、上述の問題点を解決する目的でなされたものである。しかし、従来の方法では高抵抗結晶を再現性良く育成することが困難であり、育成結晶の軸方向上下や、結晶から切り出したウェハの中央部と周辺部で抵抗値が異なる等の問題点を有していた。また、GaAs電子デバイスは通常FETとして作成されているが、このFETを作るためには、高抵抗GaAs基板にSi, Se等の深いドナーとなる不純物をイオン注入により基板中に打ち込

み、熱処理してこれらを活性化させ、結晶表面に電気伝導性のある活性層を形成する必要がある。しかし、結晶中のカーボンは浅いアクセプターとして働くために、カーボン量が多いと注入したドナー不純物の一部がカーボンによって捕獲され、活性化率が低下する。またイオン注入後の活性化熱処理においては、 $GaAs$ のディープドナーとなる $GaAs$ の固有欠陥である $EL2$ の濃度が表面近傍で低下するが、カーボン濃度が高いと表面近傍で $EL2$ 濃度がカーボン濃度を下回り、結晶表面をP型の低抵抗層とさせてしまう。このような低抵抗化がおこると、半絶縁性領域により分離された基板表面の活性領域間が導通され、洞子同分離ができなくなり、高抵抗であるという $GaAs$ 単結晶の特徴が活かせなくなる。

また、 $GaAs$ が半絶縁性化する機構は、ディープドナーとなる $GaAs$ の固有欠陥 $EL2$ と、浅いドナーとなる Si 、浅いアクセプターとなるカーボンCがバランスすることによると考えられていた。すなわち、それぞれの濃度が $EL2 > C > Si$ 濃度が C 濃度を上回ったことでは説明できない。理論的計算によれば、 Si 濃度が C 濃度を上回った場合においては通常抵抗率は $10^{-1} \sim 10^1 \Omega \cdot cm$ 程度となるのである。

以上のことから、本発明者は、 $GaAs$ の低抵抗化には $EL2$ 、C、 Si の3つの単位以外に別の単位、おそらくは中程度のエネルギー地位を有するミドルドナーが半絶縁性化に関与しているとの見解に到達した。実際、 $10^1 \sim 10^4 \Omega \cdot cm$ 程度に低抵抗化した結晶について、その抵抗率の温度依存性を測定したところ、活性化エネルギーは $0.345 \sim 0.60 eV$ であり、発明者の考えたところが、この活性化エネルギーは 14 単位モデルの仮説を裏付ける実験結果が得られた。また、このミドルドナーが支配的になる温度は正確には明らかでないが、実際の単結晶育成においては、育成後の冷却過程において、ミドルドナーが支配的な温度領域を逃らなくてはならず、従って結晶による半絶縁性化機構から何るよう、浅いアクセプター単位となるカーボンの濃度が $EL2$ 濃度

$> Si$ となる時に $GaAs$ は半絶縁性となる。もし C が $EL2$ よりも多くなると、結晶はP型の低抵抗となる。また、 Si が C よりも多くなるとN型の低抵抗となる。すなわち、半絶縁性を保つためには、カーボン濃度は $EL2$ 濃度より少なく、かつ、 Si 濃度よりも多くなくてはならない。

しかし、本発明者は、実際の単結晶の育成において、頻繁に結晶の一部の抵抗率が $10^1 \sim 10^4 \Omega \cdot cm$ の程度に低下することが起こることから、このような3単位モデルが $GaAs$ の半絶縁性機構を充分に説明できるものではないことを実験的に見い出した。すなわち、赤外吸収測定による $EL2$ 濃度の分析、FTIR(フーリエ変換型赤外分析)によるカーボン濃度の分析、SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)による Si 濃度の分析によって、上述の3単位モデルによる低抵抗化条件($EL2 > C > Si$)が満足されているような場合にあっても、 $10^1 \sim 10^4 \Omega \cdot cm$ 程度の低抵抗化は起こることを見出した。このような低抵抗化

とこのようなミドルドナーの濃度の中間にあれば、結晶がいかなる熱履歴を経ても、結晶は高抵抗となる。実際、種々の抵抗率の結晶のカーボン濃度をFTIR法により分析した結果、第1回のように一定量以上のカーボン濃度を有する結晶では高抵抗となっていた。なお、第1回においてカーボン濃度(C)は、式 $[C] = f \times \Delta \times a$ で与えられる。ここで、 f は換算係数、 Δ は半価幅、 a は吸収係数であり、算出の際の換算係数 f は $2 \cdot 10^{-1} \times 10^{14} \Omega^{-1} cm^{-1}$ である。

本発明は以上のような $GaAs$ に関する実験データをもとに考慮したので、カーボンを所定量以上意図的に結晶に添加することにより、バランスの少ない高抵抗結晶を再現性良く得る技術を提供することを目的とする。

【問題点を解決するための手段、および作用】
 $GaAs$ 単結晶を育成する方法は、前述したように、商業的には主としてLEO法とH.B法があるが、ここでは特にLEO法について述べる。しかし、H.B法であっても、カーボンのドーピング

法の原理は同じである。

LE C 法で GaAs 単結晶を育成する場合、高純度の Ga と As を pBN ルツボの中に入れ、さらに B₂O₃ を液体封止剤として入れて、高圧容器内で Ga と As を直接合成させ、GaAs 融液とする。この際 B₂O₃ は溶解して GaAs 融液上に浮き、封止剤として As の揮散を防止するのに役立つ。LE C 法では、種結晶をこの溶解した GaAs に被せ、種結晶とルツボを回転させながら、種結晶を一定速度で引上げ、単結晶を育成する。結晶中のカーボン量はこの際、既に原料の Ga, As に混入していたカーボンか、あるいは雰囲気ガス中の CO ガスが B₂O₃ 中に溶解し、これが、Ga と反応して還元されて溶解 GaAs 中に入り、さらに育成した結晶中に入るものと思われる。しかし、pBN ルツボやグラファイト製ホットゾーン等を充分ペーリングし、また高純度の Ar ガスを使用すれば、引上げた GaAs 単結晶中のカーボン濃度は充分に低減させることができ、通常は FTIR 法の定量下限の $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以下と

なる。本発明におけるように、カーボン量を制御して、結晶の高抵抗化を行うためには、上記のようなカーボンを積極的にドーピングしない結晶育成において得られた結晶中のカーボン量が少ないことが前提条件となる。

結晶中に入るカーボン濃度のバッケグラウンドが小さい以上のような単結晶育成条件において、結晶中にカーボンを所定量ドーピングするには以下のようない方法が考えられる。

(1) カーボンを直接原料中に添加する方法

LE C 法、HB 法においては高純度カーボンの微粉末を秤量して所定量を pBN ルツボまたは pBN ポートに入れ、さらに Ga, As, B₂O₃ を入れてこれを溶解する。GaAs 融液中には所定量のカーボンが溶解するので、この融液から結晶を引き上げることにより、偏析係数に応じた一定量のカーボンを結晶中に含有させることができる。

(2) ルツボのカーボンコーティングによる方法

pBN ルツボまたは pBN ポートにアルコール

エタノール等の液体状炭素化合物を入れ、これを熱分解させるか、または CCl₄ 等を用いた CVD 法でカーボンをルツボ内壁面にコーティングする。このように、カーボンをコーティングしたルツボまたはポートを用いて GaAs 融液を作成すると、容器表面にコーティングされたカーボンが GaAs 融液中に溶解するので、融液から単結晶を引上げることにより、偏析係数に応じた一定量のカーボンを結晶中に含有させることができる。

(3) 雰囲気ガス中にガス状の炭素化合物を所定量混入させる方法

單結晶の育成では、LE C 法では Ar に N₂ 等のガスを用いるが、HB 法では前記のようなガスは使用せず真空の封管を用いる。いずれの方法においても、CO₂, CH₄, C₂H₆ 等の液体状炭素化合物を一定量雰囲気ガスまたは真空封管中に導入し、これら炭素化合物と GaAs 融液との反応によってカーボンを融液中にドーピングすることにより、これから育成する單結晶中にカーボンをドーピングすることができる。

以上述べた方法により、カーボンを所定量ドーピングさせた GaAs 単結晶を育成することにより、所望の高抵抗率の GaAs 結晶を再現性良く得ることができる。また、FET 等の電子作成の際は基板のウェハー間およびロット間の電気特性のバラツキが製品歩留りの低下をもたらすが、本発明によりこれらのバラツキを著しく低減させることができ、もって最終工程の製品歩留りを大幅に改善することができる。

【実施例】

高圧單結晶引上げ装置を用いて LE C 法により GaAs 単結晶の育成を行った。炉内で使用する pBN ルツボおよびその近傍のホットゾーンと呼ばれるグラファイト製成部品はあらかじめ真空中 1150°C で 1 時間を 0.0°C でペーリングを行った。原料 Ga, As は、もろいの 7N (99.9999%) の高純度品を使用した。6 インチ径の pBN ルツボへ高純度のグラファイト粉末を GaAs 融液中のカーボン濃度が約 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ となるよう入れる。このときカーボンの偏析係数を考慮して添加量を決定する。

ついでG₂およびA₃を入れ、その上に封止剤となるB₂O₃を入れた。これを炉内で直接合成後、融解し、種結晶を溶液して速度9mm/hで引上げた。育成時界面気はArガス、20ataとし、結晶育成後は約8時間かけて室温まで徐冷した。

育成した2~3インチ径のG₂A₃単結晶の抵抗率は結晶上部から下部まで10¹⁰~10¹¹Ω·cm以上の高抵抗率であった。第2図(a)にカーボンをドープした場合、第2図(b)にカーボンをドープしない場合の育成結晶の成長方向の抵抗率分布を示す。G₂A₃単結晶の抵抗率は育成時の融液組成の影響を受けるが、第2図(a)、(b)は両方ともほぼストイキオメトリーな組成の融液より育成した結晶である。また、上記条件で結晶を何本か育成し、その再現性を調べた。

その結果、本実施例によれば100%の歩留りで高抵抗結晶が得られることがわかった。一方カーボンをドープしない場合にあっては育成した結晶のうち全域で10¹⁰~10¹¹Ω·cm以上の高抵抗結晶は8本中1本のみであり、残りの結晶は一部が

ようG₂A₃単結晶を形成した。ミドルドナーの濃度は多い場合で2×10¹¹cm⁻³程度に達する。

従って、他の育成条件が整えばカーボン濃度が2×10¹¹cm⁻³程度でも10¹⁰~10¹¹Ω·cm以上の抵抗率を有するG₂A₃単結晶を得ることが可能である。ただし、FTIR法による分析結果を示す第1図からも明らかのように、カーボン濃度の高い方が抵抗率が安定して高くなる。

カーボン濃度がミドルドナー濃度に近い場合には、結晶の成長速度やその勾配、引上げ速度、冷却速度その他の諸々の育成条件との関係で抵抗率でばらつくことが多い。しかるにこれら諸々の条件をどのように選択すれば例えば10¹⁰~10¹¹Ω·cmのような高抵抗率を得ることができるのか充分に分かっていない。一方、FTIR法による分析結果を示す第1図からも明らかのように、カーボン濃度を3.5×10¹¹cm⁻³以上とすることにより、100%近い歩留りで10¹⁰~10¹¹Ω·cm以上の高抵抗率のG₂A₃単結晶を得ることができる。

10¹⁰~10¹¹Ω·cm程度に低抵抗化していた。

さらに、本実施例により得られた高抵抗結晶の移動度は4500~8000cm²/V·Sであった。また電化シリコン膜を保護膜とするキャップアーチ法による活性化熱処理に対しては、良好な熱安定性を示し、熱変性は起きたなかった。育成結晶のEPD(エッチピット密度)はカーボンドープの有無に関係なく1×10⁴~3×10⁴cm⁻²であった。FTIR法によるカーボンドープ結晶のカーボン濃度は2×10¹¹~4×10¹¹cm⁻³であり、各結晶間のばらつきは小さかった。

また、本実施例の育成結晶のEL2濃度は1.3×10¹⁶~1.5×10¹⁶cm⁻³とほぼ一定であった。

以上説明したようにこの発明は、G₂A₃の高抵抗化に用いるカーボン濃度を3.5×10¹¹cm⁻³以外に中程度のエネルギー単位を有するミドルドナーが半絶縁性化に寄与しているとの見に基づいて、浅いアクセプター単位となるカーボンの濃度を、EL2濃度とミドルドナー濃度との間にすること。

従って現段階では、3.5×10¹¹cm⁻³をカーボン濃度の下限とするのが良い。ここでは、10¹⁰~10¹¹Ω·cmを高抵抗率の一応の目安としたが、10¹⁰~10¹¹Ω·cmよりも高い抵抗率にするためには、それに応じてカーボン濃度の下限を高くすればよい。

【発明の効果】

半絶縁性G₂A₃単結晶の製造において、カーボン濃度をミドルドナー濃度よりも高くかつEL2濃度よりも低くなるようにカーボンをドープして、かつシリコン濃度をカーボン濃度よりも低くしたことにより、熱安定性が良好で、結晶成長方向に沿った抵抗率の変化を少なくして一見かつ高い抵抗率を有する半絶縁性G₂A₃単結晶を再現性良く得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

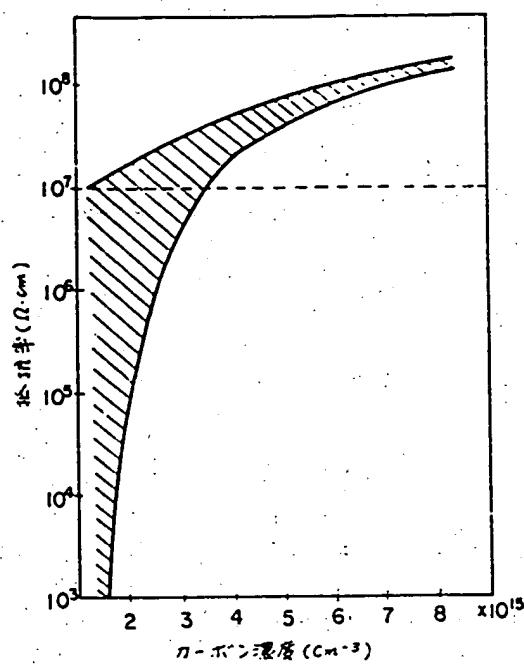
第1図は、半絶縁性G₂A₃単結晶におけるカーボン濃度と抵抗率との関係を示す図。第2図(a)は本発明を適用して得られたG₂A₃単結晶における結晶成長方向に沿った抵抗率の変化を示すグラフ。

第2図(b)はカーボンをドープしなかった場合の抵抗率の変化を示す図。

合のG + A + 单結晶の結晶成長方向に沿った抵抗率の変化を示すグラフである。

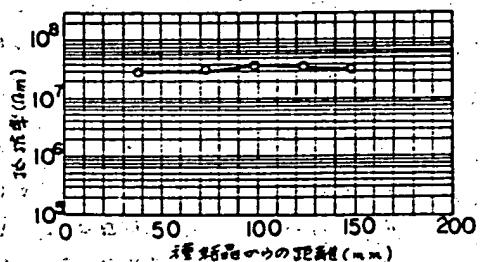
第一 図

代用入 井理士 大日方富雄
井理士 荒船博司



第二 図

(a)



(b)

